

⑩特許公報 ④公告 昭和47年(1972)5月16日

発明の数 2

(全4頁)

1

④電気亜鉛メツキ法

②特 願 昭44-35769
②出 願 昭44(1969)5月12日
②発明者 神田勝美
下松市西豊井1950
同 溝部孝志
下松市東豊井1255
②出願人 東洋鋼板株式会社
東京都千代田区霞が関1の4の3
代理人 弁理士 小林正

発明の詳細な説明

本発明は金属、たとえば鋼板の電気亜鉛メツキにおいて、コバルト、またはコバルトとモリブデン、タンクステン、鉄などの水溶性の化合物である添加剤の1種または2種以上を含む浴で電気メツキを行ない、メツキ皮膜中にコバルト、またはコバルトとモリブデン、タンクステン、鉄などの化合物を含有させることによつて耐食性と塗膜密着性を向上させることに関するものである。

金属、たとえば鋼板の防錆のために安価で、耐食性にすぐれている亜鉛の電気メツキが広く応用されている。ただし、その欠点は屋内、あるいは屋外に放置したり、水や塩水を噴霧すると白錆が発生することである。その原因は空気中の炭酸ガスや、水などと反応して腐食生成物を生ずるためだといわれている。また、亜鉛の表面に塗装した場合、亜鉛と塗料の化合反応、あるいは亜鉛の腐食によつて塗装後の経時とともに塗膜密着性の劣化が著しく進行し、塗膜が剝離しやすい傾向がある。

この解決策として、古くから多くの試みがなされたが電気亜鉛メツキ浴そのもので白錆発生を抑制する方法、あるいは塗膜密着性の劣化を抑制する方法はなく、そのほとんどは電気亜鉛メツキしめたのち後処理でクロム酸系、あるいはリン酸系の溶液に浸漬する方法、あるいは塗布する方法によ

つて、白錆を抑制し、塗膜密着性の劣化を抑制しているのが実情である。

本発明の目的は、後処理を行なわないで、前記の後処理をしたものと同程度か、あるいはそれ以上5 上に耐食性と塗膜密着性にすぐれた電気亜鉛メツキ皮膜を得ることにある。

本発明の方法としては、公知の電気亜鉛メツキ浴中にコバルト、またはコバルトとモリブデン、タンクステン、鉄の化合物の1種または2種以上を加え、その溶液で電気メツキを行ない、メツキ皮膜中にこれらの金属の化合物を含有させ、耐食性と塗膜密着性にすぐれたメツキ皮膜を得る方法である。

本発明の適用可能な亜鉛メツキ浴は、アルカリ浴に対しては効果がなく、酸性亜鉛メツキ浴に対してのみ効果がある。酸性浴としては、たとえば硫酸亜鉛を主成分とする硫酸浴、塩化亜鉛を主成分とする塩化浴、ホウツ化亜鉛を主成分とするフツ化浴、酢酸亜鉛を主成分とする酢酸浴などがあげられる。

添加剤の主成分であるコバルトの化合物としては硫酸塩、酢酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物などのように水溶性のもの、または公知の酸性亜鉛メツキの浴に溶解するものが含まれる。そのほかの添加剤であるモリブデン、タンクステン、鉄の化合物には、モリブデン酸アンモン、タンクステン酸アンモン、モリブデン酸ソーダ、タンクステン酸ソーダ、硫酸鉄、塩化鉄などの水溶性のものが含まれる。

添加量については、コバルトの化合物を添加する場合と、コバルトの化合物と他の添加剤とを混合して使用する場合について述べること、コバルトの化合物を添加する場合、コバルトとして5～50g/lの範囲が適当である。

もちろんコバルトの異なる化合物を混合して使用しても、コバルトとして5～50g/lの範囲にあればさしつかえない。コバルトの量が5g/l

2

つて、白錆を抑制し、塗膜密着性の劣化を抑制しているのが実情である。

本発明の目的は、後処理を行なわないで、前記の後処理をしたものと同程度か、あるいはそれ以上5 上に耐食性と塗膜密着性にすぐれた電気亜鉛メツキ皮膜を得ることにある。

本発明の方法としては、公知の電気亜鉛メツキ浴中にコバルト、またはコバルトとモリブデン、タンクステン、鉄の化合物の1種または2種以上を加え、その溶液で電気メツキを行ない、メツキ皮膜中にこれらの金属の化合物を含有させ、耐食性と塗膜密着性にすぐれたメツキ皮膜を得る方法である。

本発明の適用可能な亜鉛メツキ浴は、アルカリ浴に対しては効果がなく、酸性亜鉛メツキ浴に対してのみ効果がある。酸性浴としては、たとえば硫酸亜鉛を主成分とする硫酸浴、塩化亜鉛を主成分とする塩化浴、ホウツ化亜鉛を主成分とするフツ化浴、酢酸亜鉛を主成分とする酢酸浴などがあげられる。

添加剤の主成分であるコバルトの化合物としては硫酸塩、酢酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物などのように水溶性のもの、または公知の酸性亜鉛メツキの浴に溶解するものが含まれる。そのほかの添加剤であるモリブデン、タンクステン、鉄の化合物には、モリブデン酸アンモン、タンクステン酸アンモン、モリブデン酸ソーダ、タンクステン酸ソーダ、硫酸鉄、塩化鉄などの水溶性のものが含まれる。

添加量については、コバルトの化合物を添加する場合と、コバルトの化合物と他の添加剤とを混合して使用する場合について述べること、コバルトの化合物を添加する場合、コバルトとして5～50g/lの範囲が適当である。

もちろんコバルトの異なる化合物を混合して使用しても、コバルトとして5～50g/lの範囲にあればさしつかえない。コバルトの量が5g/l

以下になれば塗膜密着性の効果は充分でなく、一方 $50g/l$ 以上になると効果が飽和するのでその必要がない。またコバルトの化合物に他の添加剤を混合して使用すると、さらに効果的である。この場合、コバルトとして $0.3 \sim 20g/l$ の範囲が適当であり、これに混合する他の添加剤の添加量は、モリブデンやタンクスチレンの化合物を混合して添加する場合は、モリブデンまたはタンクスチレンとして $0.05 \sim 3g/l$ の範囲が適当であり、鉄の化合物を添加する場合、鉄として $5 \sim 50g/l$ の範囲が適当である。コバルトが $0.3g/l$ 以下の場合は塗膜密着性の効果が充分でなく、一方 $20g/l$ 以上になると効果は飽和するのでその必要がない。他の添加剤と組合わせるとモリブデン、タンクスチレン、鉄の化合物の添加によって、コバルトの低濃度においても耐食性と塗膜密着性にすぐれた皮膜を得ることができる。また耐食性がコバルトの化合物を単独に添加した場合に比べて効果的である。またグリコン酸ソーダ、クエン酸ソーダなどの錯化剤を添加すると、さらに効果的な場合もある。その他の条件は一般に実施されている酸性亜鉛メツキ処理条件で充分である。

形成されるメツキ皮膜の色は公知の電気亜鉛メツキ浴から得られたメツキ皮膜の色と異なり、処理条件によって黒色、茶色、青色などを示す。外観の色は耐食性と塗膜密着性に密接な関係があり着色度が大きいほど耐食性と塗膜密着性がすぐれている傾向がある。

本発明による効果は、コバルト、タンクスチレン、モリブデン、鉄を含まない公知の電気亜鉛メツキ浴で処理した板と、本発明のメツキ板との耐食性を同一メツキ量で比較すると、JIS規格による塗水噴霧試験では赤錆発生までの時間は $2 \sim 4$ 倍の耐食性を示した。また温度 40°C 、相対湿度 90% の雰囲気に積み重ねて 24 時間放置した場合、公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したものは全面に白錆の発生が認められたが、本発明の処理をしたものには白錆の発生は認められなかつた。塗膜密着性の劣化についてはメラミン系塗料を $200mg/dm^2$ になるように塗装焼付けしたのち、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の電気亜鉛メツキを施したもののは 1 週間でプリスターが発生し、セロテープで剥離すると塗膜が全面剥離した。

またクロメート処理したものは 1 カ月でプリスターが発生したが、本発明の処理をしたもののは 4 カ月を経過してもプリスターの発生は認められず、セロテープによる塗膜の剥離も認められなかつた。JIS規格に規定された塗水噴霧試験においても流水試験の場合と同様に本発明のメツキ板が公知の電気亜鉛メツキ板や、その上にさらにクロメート処理したものよりもすぐれた塗膜密着性を示した。

このように本発明の処理を行なうと白錆の発生と、塗膜密着性の劣化が著しく抑制されるので、後処理のような別の操作が不要になり、単純化される利点がある。

なお、本発明の処理をしたあと、さらにクロメート処理をする場合には相乗効果によって、著しく耐食性と塗膜密着性が改善される。

このように耐食性と塗膜密着性が向上する原因としては酸性亜鉛メツキ浴中にコバルト、あるいはコバルトとモリブデン、タンクスチレン、鉄などの化合物を添加することにより、亜鉛メツキ皮膜中にこれらの添加剤の金属の酸化物が形成され、これらの酸化物を有する割合はメツキの表面層になる程大きく、これらの酸化物が耐食性と塗膜密着性を改善しているものと考えられる。

次に本発明の方法を実施例で示す。

実施例 1

軟鋼板を常法の脱脂、酸洗を行なつたのち本発明を処理した。

本発明の処理

硫酸亜鉛	$250g/l$
硫酸アンモニウム	$20g/l$
硫酸コバルト(コバルトとして)	$20g/l$
温 度	45°C
電流密度	$20A/cm^2$

35 15秒
得られた皮膜は黒色をおびており、JIS規格に規定された塗水噴霧試験での耐食性は 24 時間経過しても赤錆の発生は認められなかつたが、本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したものは全面に赤錆の発生が認められた。塗膜密着性試験ではメラミン系塗料を $200mg/dm^2$ になるように塗布焼付し、カミソリで原板に達するように切り込みを入れて、水道水に浸漬する流水試験の結果、本発明の処理

をしたものは4カ月を経過してもプリスターの発生は認められず、セロテープでも塗膜の剝離は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したものは1週間でプリスターの発生が認められ、セロテープで塗膜は全面剝離した。また前述の公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したものに、さらにクロメート処理したものは1カ月で切込みの付近にプリスターが多く発生し、セロテープで切込みの部分の塗膜が剝離した。

実施例 2

実施例1と同様に軟鋼板を脱離、酸洗を行なつたのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

塩化亜鉛	250 g/l
塩化アルミニウム	30 g/l
塩化アンモニウム	20 g/l
塩化コバルト(コバルトとして)	1 g/l
タンクステン酸アンモニウム (タンクステンとして)	2 g/l
温 度	40°C
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	15秒

得られた皮膜は実施例1と同様に耐食性と塗膜密着性がすぐれている。

実施例 3

実施例1と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	20 g/l
硫酸コバルト(コバルトとして)	2 g/l
モリブデン酸アンモニウム (モリブデンとして)	0.25 g/l
温 度	45°C
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	15秒

得られた皮膜は黄色をおびた黒色を示し実施例1と同様にすぐれた耐食性を示した。塗膜密着性試験としてメラミン系塗料を200mg/dm²になるように塗装焼付して実施例1と同様な流水試験では本発明の処理をしたものは4カ月を経過してもプリスターの発生は認められなかつたが、本発明の処理浴からモリブデン酸アンモニウムを除いた浴で処理したものは1週間でプリスターの発生が認められた。

められた。また本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた浴で処理したものは3週間でプリスターの発生が認められた。本発明の処理からモリブデン酸アンモニウムと硫酸コバルトを除いた公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したものは1週間でプリスターが発生しセロテープで塗膜は全面剝離した。

実施例 4

実施例1と同様な本発明の処理を行なつたのち、水洗して、水に濡れたままの状態で次に示すよう10なクロメート処理をした。

クロメート処理条件

無水クロム酸	20 g/l
硫 酸	1 g/l
温 度	40°C
15 浸漬時間	2秒

得られた皮膜は青色をおびた黒色を示し、塩水噴霧試験では150時間経過しても赤錆の発生は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メツキ浴で亜鉛メツキしたのち(但し同一メツキ量)、20同様なクロメート処理をしたものは、70時間で赤錆の発生が認められた。またクロメート処理した同じメツキ板をそれぞれ温度200°Cで30分間空焼きした場合、本発明の処理をしたメツキ板は塩水噴霧試験では、40時間経過しても赤錆の25発生は認められなかつたが、前述の公知の電気亜鉛メツキ浴で処理したメツキ板は24時間で全面に赤錆が発生した。

実施例 5

実施例1と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示す本発明の処理をした。

本発明の処理

硫酸亜鉛	250 g/l
硫酸アンモニウム	30 g/l
硫酸コバルト(コバルトとして)	4 g/l
35 硫酸第一鉄(鉄として)	50 g/l
温 度	45°C
電流密度	20 A/dm ²
処理時間	10秒

得られた皮膜は灰色を示し、塗膜密着性は、40実施例1と同様な流水試験では、4カ月経過してもプリスターの発生は認められなかつたが、本発明の浴から硫酸第一鉄を除いた浴でメツキしたものは1週間でプリスターが発生した。また本発明の処理浴から硫酸コバルトを除いた浴で処理したも

のは1週間でプリスターが発生した。本発明の処理浴から硫酸コバルト、硫酸第一鉄を除いた公知の浴で処理したものは1週間でプリスターが発生した。

特許請求の範囲

1 酸性電気亜鉛メッキ浴にコバルトの水溶性化合物を1種、または2種以上をコバルトとして5

～50g/l添加することを特徴とする電気亜鉛メッキ法。

2 酸性電気亜鉛メッキ浴にコバルトの水溶性化合物を1種、または2種以上をコバルトとして

5 0.3～20g/l添加し、さらにモリブデンまたはタンクステンまたは鉄の水溶性化合物を添加することを特徴とする電気亜鉛メッキ法。